

PCT
WELTOrganISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationale Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶: A61K 7/50</p> <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/22313</p> <p>(41) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00533</p> <p>(12) Internationales Anmeldedatum: 14. Februar 1995 (14.02.95)</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 1995 (24.08.95)</p> <p>(13) A1</p> <p>(21) Prioritätsdaten: P 44 05 510.2 22. Februar 1994 (22.02.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Berichtigungsfristen außer US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (DB/DE); D-40191 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder und (73) Erfinder/Anmelder (wur für US): SCHIEL, Kurt (DE/DE); NEUSTRASSE 59, D-4069 Düsseldorf (DE); FRIEDR. CHRISTIAN (DE/DE); Volmarstrasse 38, D-4069 Wuppertal (DE); HOLLERNBERG, Dietrich (DE/DE); Pfaderweg 51, D-4069 Erkrath (DE).</p>	<p>(11) Benennungstaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>(24) Veröffentlichung: Mit dem Internationalen Recherchebericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>
<p>(54) Titel: EMULSIONS</p> <p>(54) Bezeichnung: EMULSIONEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Water-in-Oil Emulsionen mit einem Emulgatorsystem, das besteht aus (A) einem nichtionogenen Emulgator des Formel (I): $Z_1 R_1^1 (R_2 CO_2)_x$, wobei Z_1 steht für einen Zuckerket, ausgewählt aus den Pentosen und Hexosen, x für eine Zahl von 1 bis 5, R_1^1 steht für ein verzweigtes Alkylrest mit 1 bis 8 carbon atoms; R_2 steht für 1 Basen or branched alkyl residues or for a monomeric or polymersized alkylene residue with 8 to 22 carbon atoms; x equals 1 or 2, G stands for a polyglycerine residue made up of 2 to 10 glycerine units, und z equals 1 or 2; und (B) ein ionische Emulgator selected from the group of the cationischen und anionischen Emulgatoren, zeichnet sich durch remarkable properties. In spite of their high water content, they show in many cases certain components, for example thickness, to be dispensed with.</p> <p>(57) Zusammensetzung</p> <p>Wasser-in-Ol Emulsionen mit einem Emulgatorsystem, das besteht aus (A) einem nichtionogenen Emulgator des Formel (I): $Z_1 R_1^1 (R_2 CO_2)_x$, wobei Z_1 steht für einen Zuckerket, ausgewählt aus den Pentosen und Hexosen, x für eine Zahl von 1 bis 5, R_1^1 für einen verzweigten Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R_2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, y für 1 oder 2, G für einen Polyglycerinrest, bestehend aus 2 bis 10 Glycerinheiten, und z = 1 oder 2, und (B) einem ionischen Emulgator, ausgewählt aus der Gruppe der kationischen und anionischen Emulgatoren, zeichnet sich durch hervorragende Eigenschaften aus. Trotz hohen Wassergehaltes kann in vielen Fällen auf bestimmte Komponenten, z.B. Verdickungsmittel verzichtet werden.</p>	

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbügeln der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichten.

AT	Oesterreich	GA	Ozean	MR	Mannschaft
AU	Australien	GB	Verkörperte Künste/Graphik	MW	Malawi
BR	Bolivien	GE	Grenzen	NE	Niger
BS	Bohemen	GN	Gitarre	NL	Niederlande
BY	Belgien	GR	Gründchen	NO	Norwegen
CF	Brasilien	HU	Ungarn	NP	Norwegen
EG	Bulgarien	IE	Ireland	PC	Polen
EI	Bund	IT	Italien	PT	Portugal
ER	Bundesrepublik	JP	Japan	RD	Russland
EV	Europa	KR	Korea	RU	Russische Volksföder.
CA	Canada	KY	Kypr	SD	Sudan
CZ	Tschechoslowakei	KG	Kirgisistan	SE	Schweden
CG	China	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SI	Slowenien
CH	Schweiz	KR	Korea	SK	Slowakei
CI	Elfenbeinküste	KM	Kamerun	SL	Sri Lanka
CM	Kamerun	LK	Liechtenstein	SN	Somalia
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CO	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CX	Föderative Republik	MC	Montenegro	TH	Thailändische
DE	Deutschland	MD	Kirgisistan	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
ES	Spanien	ML	Malta	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MY	Myanmar	UE	Ungarn
FR	Frankreich			VN	Vietnam

"Emulsionen"

Die Erfindung betrifft Öl-in-Wasser-Emulsionen mit speziellen Emulgatorkombinationen.

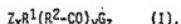
Eine Vielzahl von Mitteln werden heute als Öl-in-Wasser-Emulsionen formuliert. Sie bestehen dann in der Regel aus Wasser, Ölkomponente(n), Emulgator(en) sowie einer Reihe von weiteren, für den jeweiligen Verwendungszweck notwendigen Komponenten. Weiterhin ist es üblich, durch entsprechende Hilfsstoffe, z.B. Verdickungsmittel, die physikalischen Eigenschaften und das Erscheinungsbild der Emulsionen nach Wunsch einzustellen.

Aus einer Reihe von Gründen besteht heute vielfach das Ziel, die Rezepturen solcher Öl-in-Wasser-Emulsionen zu vereinfachen, das heißt, die gewünschten Produkte mit einer geringeren Zahl von Bestandteilen zu formulieren. Dies hat einerseits ökonomische Vorteile und kann andererseits in bestimmten Anwendungsbereichen, z.B. der Kosmetik und der Pharmazie, das Risiko mindern, daß empfindliche Personen und Allergiker Probleme mit einzelnen Komponenten des Mittels haben.

Es wurde nun gefunden, daß bei Verwendung spezieller Emulgatorkombinationen Öl-in-Wasser-Emulsionen mit hervorragenden Eigenschaften erhalten werden. Überraschenderweise kann bei diesen Emulsionen in vielen Fällen auf bestimmte Komponenten, z.B. spezielle Verdickungsmittel trotz hohen Wassergehalts, verzichtet werden. Weiterhin ist es in vielen Fällen ausreichend, die Emulgatoren lediglich in geringen Mengen, d.h. unter 1 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, einzusetzen.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Öl-in-Wasser-Emulsion, enthaltend 50 - 99 Gew.-% Wasser und 1 - 30 Gew.-% Ölphase, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie ein Emulgatorsystem (E) enthält, das besteht aus

(A) einem nichtionogenen Emulgator der Formel (I),



- 2 -

in der Z steht für einen Zuckerrest, ausgewählt aus den Pentosen und Hexosen, x für eine Zahl von 1 bis 5, R¹ für einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, y für 1 oder 2, G für einen Polyglycerinrest, bestehend aus 2 bis 10 Glycerineinheiten, und z für 1 oder 2, und

(B) einem ionischen Emulgator, ausgewählt aus der Gruppe der kationischen und anionischen Emulgatoren.

Die nichtionogenen Emulgatoren (A) bestehen aus Bausteinen, die aus natürlichen, nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Sie weisen daher eine sehr gute biologische Abbaubarkeit auf und haben vorteilhafte ökologische Eigenschaften. Sie kommen daher dem Bestreben entgegen, Produkte auf Basis nachwachsender, natürlicher Rohstoffe zu formulieren.

Kernbaustein der Emulgatoren (A) ist ein Zuckerrest, ausgewählt aus den Hexosen und Pentosen. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Altose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt. Obwohl die Hexosen und Pentosen selbst bevorzugte Bausteine sind, ist es gewünschtenfalls auch möglich, Emulgatoren (E) erfahrungsgebäß einzusetzen, die als Kernbaustein entsprechende Oligosaccharide enthalten. In einem solchen Fall ist es dann bevorzugt, daß die Oligosaccharide aus gleichen Grundbausteinen zusammengesetzt sind. Dabei sollten die Oligosaccharide maximal aus 5 Zuckereinheiten aufgebaut sein.

Die Zuckerbausteine sind mit dem Alkylrest eines kurzkettigen Alkohols verestert sowie mit einer oder zwei langkettigen gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren verestert. Als kurzkettiger Alkylrest kommen insbesondere der Methyl- und der Ethylrest in Betracht. Die Methylether sind dabei ganz besonders bevorzugt. Als langkettige Reste R² kommen lineare oder verzweigte Alkyl- oder ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht. Dabei sind solche Reste bevorzugt, die aus nachwachsenden Rohstoffen, wie Fetten oder Ölen, gewonnen

- 3 -

werden können. Reste mit Kettenlängen von 10 bis 18 Kohlenstoffatomen sind dabei besonders bevorzugt. Bevorzugt sind Gruppen R²-CO, die sich beispielsweise von Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol- oder Linolensäure ableiten. Palmitoyl-, Oleoyl- und insbesondere Stearoylgruppen sind besonders bevorzugte Gruppen R²-CO. Weiterhin ist bevorzugt, daß die Emulgatoren (A) zwei, insbesondere zwei gleichartige, Acylgruppen R²-CO- enthalten. Es ist auch möglich, daß zur Herstellung der Emulgatoren (A) Mischungen von Fettalkoholen verwendet werden, die bei der Reduktion gängiger Fette oder Öle, wie zum Beispiel Kokosfett, Talg etc., anfallen. In diesem Fall kann R² auch für eine entsprechende Mischungen von Fettalkyresten stehen. Schließlich sind die Zuckerbausteine noch mit einem oder zwei Polyglycerinresten, die jeweils aus 2 bis 10 Glycerineinheiten, insbesondere 2 bis 5 Glycerineinheiten, bestehen, verethert.

Der ionische Emulgator (B) kann ein kationischer oder ein anionischer Emulgator sein.

Anionische Emulgatoren sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Emulgatoren sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-D-(CH₂-CH₂O)_x-CH₂-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylsethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobenzeneinsäuremono- und dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobenzeneinsäuremono-alkylpolyoxyethyl ester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,

- 4 -

- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel
 $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkygruppe mit
10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen-
glykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6
Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronsäure mit Alkoholen, die Anlagerungs-
produkte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an
Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzogene anionische Emulgatoren sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolether-
sulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe
und bis zu 12 Glykolethergruppen im Moleköl.

Bei den als ionischen Emulgatoren eingesetzten Verbindungen mit Alkylgrup-
pen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch
in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen
pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzge-
mische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylket-
tenlängen erhält.

Bei den ionischen Emulgatoren, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/
oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte
darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteil-
ung als auch solche mit einer eingeeigneten Homologenverteilung verwendet
werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von
Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alky-
lenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetalhydroxiden oder
Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenver-
teilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erd-
alkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide
oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden.
...

- 5 -

Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Beispiele für erfundungsgemäß verwendbare kationische Emulgatoren sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkytrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfundungsgemäß verwendbare kationische Emulgatoren stellen die quaternisierten oder mit Aminogruppen derivatisierten Proteinhydrolysate dar, die beispielsweise unter den Warenzeichen Lamequat® und Mackpro® vertrieben werden.

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® 18 erhältliche Stearylaminodopropyltrimethylamin, zeichnen sich speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls erfundungsgemäß verwendbar sind die sehr gut biologisch abbaubaren quaternären Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter den Warenzeichen Stepantex® und Dehyquar® vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxalkyldialkoxylalkyl-ammoniummethosulfate, wie z.B. N-Methyl-N,N,-bis(acyloxyethyl)-N(2-hydroxyethyl)ammoniummethosulfat sowie das unter dem Warenzeichen Mackalene® vertriebene Iso-stearamidopropyl-morpholinlactat.

Erfundungsgemäß geeignet sind schließlich auch die kationischen Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 7232 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

- 6 -

Ein Beispiel für ein als kationischer Emulgator einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Besonders bevorzugte kationische Emulgatoren sind quaternäre Ammoniumsalze, Alkylamidoamine und quaternäre Esterverbindungen.

Die nichtionogenen Emulgatoren (A) sind in den erfahrungsgemäßßen Öl-in-Wasser-Emulsionen bevorzugt in Mengen von 0,01 - 2,5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,05 - 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Emulsion, enthalten.

Wenn es sich bei den ionischen Emulgatoren (B) um anionische Emulgatoren handelt, so sind diese bevorzugt in Mengen von 0,1 - 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 5 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf die gesamte Emulsion, enthalten.

Wenn es sich bei den ionischen Emulgatoren (B) um kationische Emulgatoren handelt, so sind diese bevorzugt in Mengen von 0,1 - 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 - 0,8 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf die gesamte Emulsion, enthalten.

Ebenfalls eine zwingende Komponente ist die Ölphase, die in den erfahrungsgemäßßen Emulsionen in Mengen von 1 - 30, insbesondere von 1 - 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion, enthalten ist.

Als Ölkörper können beispielsweise verwendet werden:

- Mono-, Di- und Triglyceride und deren Mischungen,
- Paraffinöle,
- Fettalkohole,
- Fettsäylalkanolamide
- Silikonöle,
- Ester von Fettsäuren mit niederen Alkoholen,
- Ester von Fettsäuren mit Fettalkoholen und
- Dialkylether mit jeweils 6 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

- 7 -

Die erfindungsgemäßen Emulsionen können als Basis für kosmetische und pharmazeutische Mittel dienen. Als besonders vorteilhaft hat sich diese Basis zur Formulierung von Haut- und Haarbehandlungsmitteln erwiesen. Solche Mittel zeichnen sich dann durch ein gehaltvolles Aussehen aus und ein sehr gutes Fließverhalten aus. Ihre Viskosität kann bereits mit vergleichsweise geringen Emulgatormengen auf die gewünschten Werte eingestellt werden.

Diese Mittel können dann alle dem Fachmann bekannten Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Diese sind in den dem Fachmann bekannten Monographien (z.B. K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetik, Hüthig Buchverlag, Heidelberg) ausführlich dargestellt. Für Haarbehandlungsmittel sind dies beispielsweise

- zwitterionische Tenside, wie beispielsweise Betaine,
- ampholytische Tenside,
- nichtionogene Tenside, wie beispielsweise Alkylpolyglycoside und ethoxylierte Fettsäurealkohole,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethylidiallylammoniumchlorid-Polymeren, Acrylamid-Dimethylidiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethyldiallylquaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol
- anionische Polymere wie beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester sowie unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamido-propyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- nichtionische Polymere wie beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Celluloseether,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,

- 8 -

- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, El-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milch-eiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren,
- Parfümöl, Dimethylisobord und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler, wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylen-glykol, Glycerin und Diethyleglykol,
- Farbstoffe,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Wachse, wie Walrat, Bienenwachs und Montanwachs,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykmonoethyl-ether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie pri-märe, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Periglanzmittel wie Ethylenglykmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien,
- direktziehende Farbstoffe,
- sogenannte Kuppler- und Entwicklerkomponenten als Oxidationsfarbstoff-vorprodukte,
- Reduktionsmittel wie z.B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und α-Mercaptoethansulfinsäure,
- Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid, Kaliumbromat und Natriumbro-mat.

Bei erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln handelt es sich bevorzugt um Spülungen, Shampoos und Haarkuren. Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombina-tion kann aber auch in anderen Haarbehandlungsmitteln, wie z.B. Färbe- und

- 9 -

Tönungsshampoos oder -cremes, Haarfärbemitteln, sowie in Rahmen einer Dauerwellbehandlung eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel können sowohl auf dem Haar verbleiben, als auch nach einer gewissen Einwirkzeit, die in der Regel zwischen einigen Sekunden und ca. 20 Minuten liegt, wieder vom Haar abgespült werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsion zur Behandlung von Haut und/oder Haaren.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

- 10 -

B e i s p i e l e

1. Untersuchungen zur Bildung und Eigenschaften von Emulsionen

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Fett- bzw. Ölkörper:

F1 : Paraffinöl perliquidum

F2 : Cutina^R GHS¹

F3 : Lanette^R 16²

- 1 Glycerinmonostearat (CTFA-Bezeichnung: Glyceryl Stearate) (HENKEL)
- 2 C16-Fetalkohol (CTFA-Bezeichnung: Cetyl Alcohol) (HENKEL)

Emulgatoren:

A1 : Tego^R Care 450³

AV : Aminoil^R N⁴ (nicht erfundungsgemäß)

B1 : Dehyquart^RA⁵

B2 : Tego^RAmid S 186

B3 : Mackalene^R 426⁷

B4 : Texapon^R N 25⁸

- 11 -

- 3 Methylglucosid-distearinsäureester, mit Polyglycerin verestert
(CTFA-Bezeichnung(angemeldet): Polyglycerol Methyl Glucose Distearate)
(GOLDSCHMIDT)
- 4 ethoxyliertes Fettsäuremonoethanolamid auf Basis Rapssamen (CTFA-Bezeichnung: PEG-4 Rapeseedamide) (CHEM-Y)
- 5 Trimethylhexadecylammoniumchlorid (CTFA-Bezeichnung: Cetrimonium Chloride; ca. 25 % Aktivsubstanz in Wasser) (HENKEL)
- 6 N,N-Dimethyl-N'-stearoyl-1,3-diamino-propan (CTFA-Bezeichnung: Stear-amidopropyl Dimethylamin) (GOLDSCHMIDT)
- 7 Milchsäuresalz des Isostearamidopropylmorpholins (CTFA-Bezeichnung: Isostearamidopropylmorpholine Lactate; ca. 25 % Aktivsubstanz) (MCINTYRE)
- 8 Natriumlaurylethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)

Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Ergebnisse:

- 12 -

T a b e l l e 1 [Mengenangaben in Gewichtsteilen]

Komponente/Mischung V1 V2 E1 V3 V4 E2 V5 V6 E3 V7 V8

Fett-/Ölkörper:

- F1	3,0	3,0	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-
- F2	-	-	-	3,0	3,0	3,0	-	-	-	-	-
- F3	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Emulgatoren:

- A1	0,2	-	0,1	0,2	-	0,1	0,2	-	0,1	-	-
- AV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1
- B1	-	0,8	0,4	-	0,8	0,4	-	0,8	0,4	-	0,4
- B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- B3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- B4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Wasser

<----- ad 100 ----->

Emulsion

nein nein ja nein ja ja te* ja ja nein te*

t₀ [mPas]^a

- - 200 - 1200 1800 - 200 400 - -

t₁ [mPas]^b

- - 500 - 2100 2700 - 400 1000 - -

- 13 -

Fortsetzung Tabelle 1 [Mengenangaben in Gewichtsteilen]

Komponente/Mischung	V9	V10	E4	V11	E5	V12	E6	V13	E7
Fett-/Ölkörper:	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- F1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- F2	1,5	1,5	1,5	-	-	-	-	-	-
- F3	1,5	1,5	1,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Emulgatoren:									
- A1	0,2	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1
- AV	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- B1	-	0,8	0,4	-	-	-	-	-	-
- B2	-	-	-	0,2	0,1	-	-	-	-
- B3	-	-	-	-	-	0,8	0,4	-	-
- B4	-	-	-	-	-	-	-	0,8	0,4

Wasser	<-----ad 100 ----->								
--------	---------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

Emulsion	nein	ja	ja	te*	ja	te*	ja	ja	ja
----------	------	----	----	-----	----	-----	----	----	----

t_0 [mPas] ^a	-	600	900	-	500	-	200	800	1200
---------------------------	---	-----	-----	---	-----	---	-----	-----	------

t_1 [mPas] ^b	-	1100	1500	-	800	-	-	2400	2900
---------------------------	---	------	------	---	-----	---	---	------	------

^a Viskosität direkt nach Zubereitung, gemessen nach Brookfield mit einem Viskosimeter Typ RVF, Spindel 4, 20 Upm

^b Viskosität nach 24 h, gemessen nach Brookfield mit einem Viskosimeter Typ RVF, Spindel 4, 20 Upm

* teilweise emulgiert

- 14 -

2. Anwendungsbeispiele

Alle Mengenangaben sind in Gewichtsteilen.

2.1. Haarkur

Cutina ^R GMS	0,3
Lanette ^R 16	4,8
Paraffinöl perligr.	3,9
Cetiol ^R OE ⁹	0,2
Tego Care ^R 450	0,4
Dehyquart ^R A	3,0
Dehyquart ^R AU 4510	0,3
Luviskoil ^R K 3011	1,0
Lamequat ^R 12	0,3
Culininal ^R MHPC 3000	0,6
Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100

- 9 Diocylether (CTFA-Bezeichnung: Dicapryl Ether) (HENKEL)
- 10 N-Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N(2-hydroxyethyl)ammoniummethosulfat
(ca. 90 % Aktivsubstanz in Isopropanol) (HENKEL)
- 11 Polyvinylpyrrolidon (CTFA-Bezeichnung: PVP) (BASF)
- 12 kationisiertes Kollagenhydrolysat (ca. 35 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen) (HENKEL)
- 13 Methylhydroxypropylcellulose (AQUALON)

2.2. Reinigungsmilch

Lanette ^R 16	3,0
Cetiol ^R SH14	2,5
Texapon RN 2515	15,0
Plantaren ^R 1200 Up16	3,0
Tego Care ^R 450	0,15
Myrito ^R 31817	1,8
Proteo ^R VVS 2218	2,0

- 15 -

- | | |
|--|--------|
| Konservierungsmittel | q.s. |
| Wasser | ad 100 |
| 14 Cetylstearylisononanoat (CTFA-Bezeichnung: Cetearyl Isononanoate) .
(HENKEL) | |
| 15 Natriumlaurylethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung:
Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL) | |
| 16 C ₁₂ -C ₁₆ -Alkylglucosid mit Oligomerisationsgrad 1,4 (ca. 50 % Aktiv-
substanz; CTFA-Bezeichnung: Lauryl Polyglycose) (HENKEL) | |
| 17 Fettsäuretriglycerid (CTFA-Bezeichnung: Caprylic Capric Triglyceride)
(HENKEL) | |
| 18 Sojaproteinhydrolysat-Kokosfettsäure-Natriumsalz (ca. 22 % Aktiv-
substanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Cocoyl Hydrolyzed Soy Protein)
(SEPPIC) | |

2.3. Haarspülung

- | | |
|---|--------|
| Lanette ^{R16} | 3,0 |
| TegoAmid ^{RS} 1819 | 1,2 |
| Dehyquart ^{RAU} 46 | 0,5 |
| Tego Care ^{R450} | 0,2 |
| Natrosol ^{R250} HR20 | 0,7 |
| Zitronensäure | 0,2 |
| Konservierungsmittel | q.s. |
| Wasser | ad 100 |
| 19 N,N-Dimethyl-N'-stearoyl-1,3-diamino-propan (CTFA-Bezeichnung:
Stearamidopropyl Dimethylamin) (GOLDSCHMIDT) | |
| 20 Hydroxyethylcellulose (AQUALON) | |

- 16 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Öl-in-Wasser-Emulsion, enthaltend 50 - 99 Gew.-% Wasser und 1 - 30 Gew.-% Öphase, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Emulgatorsystem (E) enthält, das besteht aus

(A) einem nichtionogenen Emulgator der Formel (I),



in der Z steht für einen Zuckerrest, ausgewählt aus den Pentosen und Hexosen, x für eine Zahl von 1 bis 5, R¹ für einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, y für 1 oder 2, G für einen Polyglycerinrest, bestehend aus 2 bis 10 Glycerineinheiten, und z = 1 oder 2, und

(B) einem ionischen Emulgator, ausgewählt aus der Gruppe der kationischen und anionischen Emulgatoren.

2. Öl-in-Wasser-Emulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ionische Emulgator (B) ein kationischer Emulgator ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe der quartären Ammoniumverbindungen, Alkylamidoamine und quaternären Esterverbindungen.
3. Öl-in-Wasser-Emulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ionische Emulgator (B) ein anionischer Emulgator ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Fettalkylpolyglykolethersulfate, Fettalkylsulfate und Fettalkylpolyglykolethercarboxylate.
4. Öl-in-Wasser-Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) Z steht für Glucose, x = 1 ist, R¹ steht für eine Methylgruppe, R² steht für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, y = 2 ist und G_z für einen Polyglycerinrest, bestehend aus 2 bis 5 Glycerineinheiten.

- 17 -

5. Öl-in-Wasser-Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, der Emulgator (A) in Mengen von 0,01 - 2,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion, enthalten ist.
6. Öl-in-Wasser-Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel handelt.
7. Öl-in-Wasser-Emulsion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das kosmetische Mittel zu Behandlung von Haut und/oder Haaren ist.
8. Verwendung einer Öl-in-Wasser-Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Behandlung von Haut und/oder Haaren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Appl. No.
PCT/EP 95/00533A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbol)
IPC 6 A61K C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	COSMETIC NEWS, vol. 16, December 1993 pages 408-414; PROSERPIO G. ET AL., 'from alkaline emulsifiers via nonionic ethoxylated surfactants' see the whole document -----	1,4-8
A	EP,A,0 512 270 (KAO CORPORATION) 11 November 1992 compound A-3 see page 4 -----	1-8 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'B' earlier document but published after the international filing date
- 'C' document which may throw doubt on priority claimed or which is cited to establish the publication date of another document or for other special reasons to prevent publication
- 'D' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'E' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but which is considered to be of interest for understanding the invention

* "X" document of particular relevance; the cited invention can be considered to be new or can be considered to involve an inventive step when no document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone or when it is taken in combination with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

* "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

20 July 1995

01/08/95

Name and mailing address of the ISA

Authorized officer

European Patent Office, P.O. Box 500 Patentamt 2
NL - 2200 RY Hoofddorp
Tel. (+31-20) 340-3000 Te. 31 651 (opt. 2),
Fax (+31-20) 340-3016

Couchuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/EP 95/00533

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Class or document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 9133 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-242251 & JP,A,03 157 320 (SANPATSU SANGYO KK) , 5 July 1991 see abstract	1-8
A	US,A,3 625 706 (MYHRE D. V. ET AL.) 7 December 1971 see the whole document	1,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 95/00533

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-512270	11-11-92	JP-A-	4312541	04-11-92
		JP-A-	5000984	08-01-93
		JP-A-	5124921	21-05-93
		US-A-	5429820	04-07-95
US-A-3625706	07-12-71	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inn: walter Ahnenheim
PCT/EP 95/00533A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K/50

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassefikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEHECTS

Recherchierte Mindergruppen (Klassifikationsystem und Klassekennsymbole)
IPK 6 A61K C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindergruppen gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationale Recherche kennzeichnet elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGELEHNETE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Ber. Anspruch Nr.
A	COSMETIC NEWS, Bd. 16, Dezember 1993 Seiten 408-414, PROSERPIO G. ET AL. 'from alkaline emusifiers via nonionic ethoxylated surfactants' siehe das ganze Dokument	1,4-8
A	EP,A,0 512 270 (KAO CORPORATION) 11.November 1992 compound A-3 siehe Seite 4	1-8 -/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Sonderige Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als bedeutend angesehen ist
 - "B" Einzel-Dokument, das jedoch erst mit oder nach dem internationale Anmeldeantrag veröffentlicht wurde ist
 - "U" Veröffentlichung, die jedoch erst mit oder nach dem internationale Anmeldeantrag veröffentlicht wurde ist
 - "V" Veröffentlichung, die sich auf eine einzelne Offenlegung, eine Benennung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationale Anmeldeantrag, aber nach dem beschriebenen Anmeldeantrag veröffentlicht wurden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationale Anmeldeantrag, aber nicht koffiziert, sondern nur zum Erwähnen des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzip oder der ihr zugrundeliegenden Tatsachen dient
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beispielweise Einfluss kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht nur oder auf mehrere Tatsachen haben können
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beispielweise Einfluss kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen zusammengefasst betrachtet wird und diese Verbindung für einen Fachmann selbstredend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschusses der internationale Recherche

Abgeschlossen des internationale Rechercheberichts

20.Juli 1995

01/08/95

Name und Postanschrift der internationale Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.O. 3018 Frankfurt 2
NL - 2200 HT Hoofddorp
Tel: (+31-20) 340-20 60
Fax: (+31-20) 340-20 6

Befreiungssichtiger Rechercheur

Couchuyt, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inn. oder Amtsgericht:
PCT/EP 95/00533

C(Forschung) ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Beschriftung der Veröffentlichung, soweit erforderlich letzter Angabe der in Bericht konzentrierten Teile	Betr. Auspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 9133 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-242251 & JP,A,C3 157 320 (SANPATSU SANGYO KK) , 5.Juli 1991 siehe Zusammenfassung	1-8
A	US,A,3 625 706 (MYHRE D. V. ET AL.) 7.Dezember 1971 siehe das ganze Dokument	1,4

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Patent-Ausweis-Nr.

PCT/EP 95/00533

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-512270	11-11-92	JP-A- 4312541 JP-A- 5000984 JP-A- 5124921 US-A- 5429820	04-11-92 08-01-93 21-05-93 04-07-95
US-A-3625706	07-12-71	KEINE	

